UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS NATURAIS

Curso de Química

QUÍMICA INORGÂNICA EXPERIMENTAL

Prof. Dr. Marco Antônio **SCHIAVON**
Prof.a Dr.a Luciana **GUIMARÃES**

São João del-Rei - MG
1ª edição: março de 2006
Revisada em maio de 2013

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO AUTOR.

Scha

SCHIAVON, Marco Antônio; GUIMARÃES, Luciana.
Química Inorgânica Experimental / Marco Antônio Schiavon, Luciana Guimarães -- São João Del Rei, 2006.
ii, 39 f. : il.

Apostila - Universidade Federal de São João del-Rei, Departamento de Ciências Naturais, 2006

1. Química Inorgânica 2. Experimentos. 3. Curso de Graduação 4. Experimentos de aula prática. I. Título. II. São João del-Rei – Departamento de Ciências Naturais.

PREFÁCIO

Química Inorgânica é uma disciplina fundamental da área de Química e envolve importantes conceitos teóricos e experimentais que dão suporte a todas as outras áreas da Química. Assim, em um curso de Química Inorgânica Experimental o aluno deverá se familiarizar com os princípios fundamentais das principais técnicas de síntese, purificação, cristalização e caracterização de compostos inorgânicos.

Tem sido um esforço pessoal a organização de material didático para as aulas práticas do curso de graduação em Química do DCNAT/UFSJ. São muitas as dificuldades na escolha dos experimentos e na sua adequação à nossa realidade. Entretanto, o objetivo é sempre o de melhorar a qualidade do curso e apresentar os detalhes experimentais da disciplina da melhor maneira possível.

Este exemplar de Experimentos de Química Inorgânica corresponde à segunda edição de compilação de experimentos na área de Química Inorgânica no DCNAT, a qual passa a contar com a colaboração da Professora Luciana Guimarães. De antemão, pedimos desculpas por eventuais erros. Eles serão corrigidos em edições futuras. Sugestões e correções serão sempre bem-vindas.

Gostaria de agradecer ao acadêmico Raphael Rodrigues Lage, monitor da disciplina, pela sua ajuda e dedicação durante a elaboração deste material.

M.A.SCHIAVON

*“*Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer*”*

Albert Einstein

ÍNDICE

1. ORGANIZAÇÃO DA UNIDADE CURRICULAR

1.1 CADERNO DE LABORATÓRIO

Visando um melhor aproveitamento da disciplina, cada aluno deverá ter um *Caderno de Laboratório* exclusivo para a disciplina, onde deverão constar todas as informações necessárias para a execução e compreensão do experimento a ser realizado. Antes do dia do experimento, a seqüência de atividades a serem desenvolvidas deverá ser elaborada e registrada pelo aluno no Caderno de Laboratório contendo:

1. título do experimento e data;
2. esquema do procedimento (diagrama de blocos) e da aparelhagem, se aplicável;
3. propriedades físicas dos principais reagentes (p.e., p.f.,d, toxicidade, etc.);
4. equações das reações químicas envolvidas;
5. cálculos envolvidos no experimento (concentração, estequiometria, etc);
7. observações e comentários;
8. bibliografia consultada.

O caderno é uma exigência do curso. Será cobrado semanalmente por amostragem. Os alunos que não apresentarem o caderno organizado em qualquer uma das experiências, perderá 1,0 (um) ponto na nota de relatório!

1.2 DINÂMICA DAS AULAS

Para cada aula prática a ser realizada, os estudantes deverão estudar de antemão o conteúdo envolvido na aula experimental. Será fornecido material suplementar pelos docentes do curso, sempre que possível, visando direcionar o conteúdo teórico ao experimento a ser realizado. Os estudantes deverão preparar o caderno de laboratório e estudar o conteúdo relativo ao experimento. Assim, a dinâmica das aulas será:

i) *Pré-teste no início das aulas*. Este teste constará de uma ou duas questões envolvidas no experimento. Os alunos terão de 15 a 30 minutos para resolver esse teste. Esse teste valerá até 3,0 (três) pontos na nota do relatório.

ii) *Realização do Experimento*. Os estudantes formarão grupos de 2 a 3 alunos para o desenvolvimento da parte experimental. Devem estar alertas para os procedimentos de segurança descritos abaixo.

iii) *Elaboração do Relatório*. Durante o desenvolvimento experimental o professor fornecerá aos estudantes o guia para a elaboração do Relatório da aula, o qual deverá ser feito durante ou imediatamente após o término do experimento. O relatório deverá ser entregue no final de cada aula experimental pelo grupo de estudantes que desenvolveu a prática. O relatório valerá até 7,0 (sete) pontos na nota do relatório.

1.3 COMO ELABORAR UM RELATÓRIO

Um relatório tem como objetivo principal, informar com exatidão e clareza como um experimento foi realizado. Caso queiram repetir o experimento, que sejam capazes de fazê-lo seguindo a descrição do seu relatório.

Devido à importância de se saber escrever bem dados científicos, o que também é de extrema importância para qualquer profissão técno-científica, sendo em muitos casos usada para medir a capacidade técnica de um profissional. Um Relatório geralmente contém os seguintes itens:

1. Título
2, Resumo e Abstract
3. Introdução e Objetivos
4. Procedimento Experimental
5. Resultados e discussão
6. Conclusões
7. Referências Bibliográficas

A seguir são apresentados alguns esclarecimentos para a preparação de cada item que devemos levar em consideração para elaboração de um Relatório.

Título – Através do título, que pode ser o mesmo já contido no material de referência da experiência, deve-se explicitar o problema resolvido a partir da experiência realizada.

Resumo – Consiste na descrição resumida do experimento e dos resultados obtidos, com a finalidade de dar uma idéia global do que foi feito sem a necessidade da leitura de todo o relatório. O resumo deve conter de 50 a 150 palavras.

Abstract – o mesmo que o resumo, porém na Língua Inglesa.

Introdução: Corresponde a uma breve descrição do assunto central do experimento, de modo a apresentá-lo ao leitor, ou seja, inteirá-lo do que será feito e o porquê da realização do experimento. Uma introdução pode conter também uma descrição teórica sobre o fenômeno em estudo extraída de livros textos relacionados ao assunto. Entretanto, não pode ser uma cópia de um texto ou de qualquer outra referência pesquisada, mas sim uma redação que oriente o leitor para o problema estudado e sua importância.

Objetivos: Parte do relatório onde são apresentados os objetivos específicos do experimento, ou seja, o que realmente se quer observar. Este item pode ser o último parágrafo da Introdução.

Procedimento Experimental – Deve conter uma descrição precisa e detalhada dos procedimentos utilizados, informando todos os dados importantes como quantidades de reagentes, solventes, tempo, temperatura das reações, métodos de análises, etc. Na descrição do procedimento, deve-se detalhar os materiais e instrumentos (com marca e modelo), reagentes e soluções utilizadas. Exemplos: *foi utilizado balão um balão de fundo redondo de 2 bocas de 250 mL; utilizou-se uma balança analítica (marca, modelo); adicionou-se 10 mL de ácido clorídrico concentrado (marca, P.A.).*

Resultados e discussão – Esta seção é uma das mais importantes de um relatório. Primeiramente os resultados obtidos devem ser apresentados da forma mais clara e

completa possível, na forma de tabelas, gráficos, equações químicas, cálculos, etc, quando possível. Os dados devem estar inseridos dentro de um texto, seguindo uma seqüência lógica e de fácil entendimento. Em seguida, os resultados obtidos devem ser discutidos, ou seja, comentados pelos autores. É importante discutir possíveis fontes de erro, correlaciona-las com os dados obtidos, e, sempre que possível, comparar os resultados obtidos com os da literatura. Estes itens podem, opcionalmente, ser apresentados separadamente. Entretanto, muitas vezes devido à simplicidade de alguns experimentos é difícil sua divisão.

Conclusão: Constitui numa análise crítica e resumida do trabalho todo tendo relação estreita com os objetivos propostos. Neste item deve ser verificado se os objetivos específicos foram atingidos, podendo-se ainda fazer proposições que levem a melhores resultados.

Referências Bibliográficas – É a lista de livros ou obras de referência e artigos de revistas utilizados na confecção do relatório. No texto, deve haver citação da referência usando-se números entre colchetes para as referências (Exemplo: [1]). As referências bibliográficas devem ser apresentadas segundo as normas da ABNT, como exemplificado abaixo.

a) para citar livros:

1 - Kotz, J. C., Treichel Jr., P. **Química e Reações Químicas**, 4ª ed., Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002. p. 250-71. v. 1.

b) para citar páginas da internet:

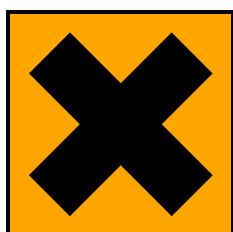
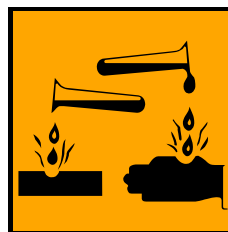
1 - http://www.ufsj.edu.br. Acesso em: 21 jan. 2011.

2. NORMAS DE SEGURANÇA EM LABORATÓRIOS

A ocorrência de acidentes em laboratórios, infelizmente, não é tão rara como possa parecer. Visando diminuir a ocorrência e a gravidade destes eventos, é absolutamente imprescindível que sejam observadas as normas de segurança, descritas abaixo, durante os trabalhos em laboratório:

1) Siga rigorosamente as instruções específicas do professor.
2) Localize os instrumentos anti-incêndio e se familiarize com o seu uso.
3) Certifique-se do funcionamento dos chuveiros de emergência.
4) Nunca fume no laboratório.
5) Use sempre **avental apropriado, luvas e óculos de segurança**, **calça comprida e sapato fechado,** sob pena de não poder assistir a aula prática e ainda sofrer as punições previstas pela ausência na aula.
6) Nunca deixe frascos abertos ou próximos à chama.
7) Evite contato de qualquer substância com a pele. Seja extremamente cuidadoso ao manusear quaisquer substâncias.
8) Todas as experiências que envolvem liberação de gases ou vapores tóxicos devem ser realizadas na capela (câmara de exaustão).
9) Sempre que proceder à diluição de um ácido ou hidróxido concentrado, adicione-o lentamente, sob agitação, sobre a água, e não o inverso.
10) Ao aquecer um tubo de ensaio contendo qualquer substância, não volte a extremidade aberta do tubo para si ou para outra pessoa próxima.
11) Não jogue nenhum material sólido dentro da pia ou nos ralos.
12) Ao introduzir rolhas em vidrarias, umedeça-a convenientemente e enrole a peça de vidro numa toalha para proteger as mãos.
13) Quando for testar produto químico pelo odor não coloque o frasco sob o nariz. Desloque, com a mão, os vapores que se desprendem do frasco para a sua direção.
14) Dedique especial atenção a qualquer operação que necessite aquecimento prolongado ou que envolva grande quantidade de energia.

15) Ao se retirar do laboratório verifique se não há torneiras (água ou gás) abertas. Desligue todos os aparelhos, deixe todo o equipamento limpo e lave bem as mãos.

Em um laboratório químico, devemos observar alguns símbolos de advertência para o manuseio de reagentes e a execução de procedimentos. Alguns destes símbolos são comuns em rótulos de reagentes e nas entradas de laboratórios. Assim, é importante saber o significado destes símbolos para que sejam tomados os cuidados necessários. Os principais símbolos são:

ACIDENTES MAIS COMUNS EM LABORATÓRIOS E PRIMEIROS SOCORROS

1) Queimaduras:

a) Queimaduras causadas por calor seco (chamas e objetos aquecidos):

- No caso de queimaduras leves, aplicar vaselina líquida;
- No caso de queimaduras graves, cobrí-las com gaze esterilizada umedecida com solução aquosa de bicarbonato de sódio a 5%.
- Procurar um médico imediatamente.

b) Queimaduras por ácidos:

- Lave o local imediatamente com água em abundância, durante cerca de cinco minutos. A seguir, lave com solução saturada de bicarbonato de sódio e novamente com água.
- **Queimaduras por álcalis (bases):**
- Lave, imediatamente, o local atingindo com bastante água durante cinco minutos. Trate com solução de ácido acético a 1% e lave novamente com água.
- ***Ácido nos olhos:***
- Nos laboratórios existem lavadores de olhos acoplados aos chuveiros de emergência. A lavagem deve ser feita por quinze minutos, após a qual se aplica solução de bicarbonato de sódio a 1%.

2) Álcali nos olhos:

- Proceder como no item anterior, substituindo a solução de bicarbonato de sódio por uma de ácido bórico a 1%.

3) Intoxicações por gases:

- Remova a vítima para um ambiente arejado deixando-o descansar. Procurar socorro médico urgentemente.

4) Ingestão de substâncias tóxicas:

- Deve-se administrar uma colher de sopa de “antídoto universal”, que é constituído de: duas partes de carvão ativo, uma de óxido de magnésio e uma de ácido tônico (vitamina do complexo B).

3. NORMAS E PROCEDIMENTOS DE LABORATÓRIO

1. O aluno deverá possuir a apostila contendo todos os roteiros das aulas práticas ministradas no corrente período letivo.
2. O aluno não poderá fazer a prática sem a apostila (roteiro) da mesma.
3. É obrigatório o uso do avental, calça comprida, sapato fechado, luvas e óculos de segurança em todas as aulas práticas,.
4. É proibido fumar e comer nos laboratórios.
5. É proibido usar qualquer material do laboratório sem autorização do técnico responsável.
6. O laboratório não deverá ser usado como sala de estudo.
7. O aluno é responsável pelo material que será usado nas aulas práticas, portanto, deverá ter o cuidado de não quebrá-lo ou danificá-lo.
8. Secar em estufa apenas o material de vidro necessário.
9. Identificar sempre o material que for colocado em estufa.
10. O material específico recebido para determinado experimento deve ser devolvido limpo e em condições de uso.
11. Providenciar a limpeza do piso ou balcão no caso de queda de material (chamar o técnico, se for necessário).
12. Avisar imediatamente os professores ou técnicos em caso de acidente.
13. Colocar todos os resíduos de reação em frascos apropriados.
14. Manter o local de trabalho limpo e organizado.
15. É proibida a entrada no laboratório em aulas práticas de outros professores.
16. O aluno não deverá deixar sobre as bancadas, em hora de aulas, materiais como bolsas, paletós, cadernos, livros e outros. Só devem ficar sobre a bancada a apostila da prática, o caderno e a caneta.

4. EXPERIMENTOS

EXPERIMENTO 01: OBTENÇÃO DO ALÚMEM DE CRÔMIO E AMÔNIO

1. OBJETIVOS:

Preparar sais e acompanhar o crescimento de cristais.

2. ASSUNTOS ENVOLVIDOS:

Formação e crescimento de cristais.

3. PARTE EXPERIMENTAL:

MATERIAIS:

Béqueres de 250 mL (2), béquer de 100 mL (1), vidro de relógio para béquer de 250 mL (1), proveta de 100 mL (1), proveta de 10 mL (1), Bastão de vidro (1), Pipeta Pasteur (1), Termômetro com escala de 0 a 100^{o}C (1), Fio de seda (pode ser substituído por um fio de cabelo ou uma linha bem fina) (1), Balança semi-analítica (1), Bico de Bunsen com tripé e tela de amianto (1), Banho de gelo, Espátulas.

REAGENTES:

dicromato de amônio, álcool etílico, ácido sulfúrico 8,0 mol L^{-1}.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

Dissolva 12,0 g de dicromato de amônio em 50,0 mL de água e junte 7,0 mL de álcool etílico. Resfrie a solução em banho de água e gelo e, mantendo-a sempre fria, adicione lentamente sob agitação 100 mL de uma solução de ácido sulfúrico 8,00 mol L^{-1}. Não deixe a temperatura ultrapassar 60°C. Depois da adição do ácido tampe a solução com um vidro de relógio e deixe em repouso absoluto até a próxima aula de laboratório.

Transcorrido esse tempo, separe os cristais por decantação, selecione um cristal bem formado e, amarre-o em um fio de seda bem fino ou fio de cabelo.

Redissolva os cristais restantes na solução mãe, com aquecimento brando, usando a chama do Bico de Bunsen. Após o resfriamento desta solução, suspenda o cristal dentro da solução mãe. Deixe alguns dias e observe os cristais obtidos.

EXPERIMENTO 02: PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO DICROMATO DE POTÁSSIO

1. OBJETIVOS:

Aplicar o conceito de solubilidade para preparar e purificar o dicromato de potássio a partir de dados de solubilidade do dicromato de sódio e dicromato de potássio.

2. ASSUNTOS ENVOLVIDOS:

Solubilidade e interpretação de curvas de solubilidade.

3. PARTE EXPERIMENTAL:

MATERIAIS:

Tubos de ensaio de 10 mL (2), proveta de 10 mL (1), proveta de 5 mL (1), béquer de 50 mL (1), béquer de 30 mL (1), Bastão de vidro (1), Pipeta Pasteur (1), funil de Büchner (1), papel de filtro (1), trap de segurança para linha de vácuo (1), balança semi-analítica (1), bico de Bunsen com tripé e tela de amianto (1), Fio de platina (1), Estante pequena para tubos de ensaio (1), Banho de gelo, Bomba de Vácuo (1), Rolha de Borracha para Kitassato (1), Kitassato (1).

REAGENTES:

Dicromato de sódio diidratado, cloreto de potássio, Solução de NaCl 0,2 mol L^{-1}, Solução de HNO_3 0,5 mol L^{-1}, Solução de $AgNO_3$ 0,2 mol L^{-1}, Solução de HCl 6,0 mol L^{-1}.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

a) Preparação:

Num béquer de 50 mL pese 2,5 g de cloreto de potássio. Adicione com o auxílio de uma proveta 6,5 mL de água destilada. Aqueça na chama de um bico de Bunsen até a completa dissolução do sal. Agite, se necessário.

Num béquer de 30 mL pese 4,5 g de dicromato de sódio diidratado. Adicione 3,5 mL de água destilada e aqueça na chama de um bico de Bunsen, até a dissolução completa do sal.

Junte as duas soluções preparadas anteriormente e resfrie em água corrente. Filtre o sólido formado no sistema montado para filtração.

Deixe o sólido secar e pese até massa constante.

Calcule o rendimento bruto da reação.

b) Purificação:

Para purificar o produto obtido, use a tabela de solubilidade apresentada abaixo (Tabela I) para calcular a quantidade de água necessária para dissolver a massa obtida de $K_2Cr_2O_7$, a 100°C. Adicione esta quantidade de água destilada ao sal, aqueça na chama de um bico de Bunsen e agite até que todo o sal tenha se dissolvido. Resfrie a solução em banho de gelo e separe os cristais por filtração, em um funil de placa sinterizada número 3.

Seque ao ar ou estufa o produto recristalizado e pese novamente até massa constante. Deixe com o professor o produto obtido.

Tabela I. Solubilidade de alguns sais em água a várias temperaturas (g Sal / 100g de água)

Sal	Temperatura / °C					
	0	20	40	60	80	100
$NaNO_3$	73,0	88,0	105	125	148	174
KNO_3	19,0	31,8	64,2	111	169	246
KCl	28,5	34,2	40,2	45,6	51,0	56,2
NaCl	35,7	36,0	36,6	37,3	38,4	39,8
$K_2Cr_2O_7$	4,6	12,5	28,9	45,3	69,8	102
$Na_2Cr_2O_7$	143	178	223	280	376	-

c) Teste de pureza:

Como a mistura inicial é formada de cloreto de potássio e dicromato de sódio o teste de pureza deve ser um teste de identificação do íon cloreto.

Para verificar se o dicromato de potássio preparado está realmente puro proceda da seguinte maneira.

i) Coloque, em um tubo de ensaio, um pouco de solução de cloreto de sódio a 0,2 mol L^{-1}, adicione algumas gotas de ácido nítrico diluído e a seguir adicione gota-a-gota solução de nitrato de prata a 0,2 mol L^{-1}. Observe e anote.

ii) Em outro tubo de ensaio coloque uma pequena quantidade do dicromato de potássio purificado e dissolva com água destilada; junte algumas gotas de ácido nítrico diluído (~ 0,5 mol L^{-1}) e a seguir adicione, gota-a-gota, solução de nitrato de prata a 0,2 mol L^{-1}. Observe e anote.

iii) É desejável também testar a presença dos íons potássio e sódio, pelo teste da chama.

EXPERIMENTO 03: PROPRIEDADE DOS HALOGÊNIOS

1. OBJETIVOS:

Obter os halogênios alguns de seus compostos e verificar algumas de suas propriedades físicas e químicas.

2. ASSUNTOS ENVOLVIDOS:

Métodos de obtenção de halogênios e suas propriedades físicas e químicas. Métodos de preparação de haletos de hidrogênio, suas propriedades físicas e químicas e o seu caráter ácido. Reações de óxido-redução e de deslocamento. Solubilidade. Ação alcalina.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL (1):

MATERIAIS:

Tubo de ensaio (15), Espátula (1), Bureta de 25 mL (1) e de 10 mL (1), Tubo de Descarga (2), Funil de Separação (1), Kitassato (1), Béquer de 500 mL (2), Rolha para Tubo de Ensaio (5), Tubo de Látex (ou silicone), Pipeta Pasteur (2), Bico de Bunsen (1), Estante para Tubos de Ensaio (1).

REAGENTES:

Cloreto de potássio, brometo de potássio, iodeto de potássio, dióxido de manganês, ácido sulfúrico, ácido clorídrico, brometo de sódio, tetracloreto de carbono, Iodo (cristal), éter dietílico, permanganato de potássio, Solução concentrada de KI, Solução de KBr 0,1 mol L^{-1}, Solução de KI 0,1 mol L^{-1}, Solução de $CuSO_4$ 0,1 mol L^{-1}, Solução de $Na_2S_2O_3$.

a) Oxidação de haletos

Em tubos de ensaio secos, separados e perfeitamente identificados coloque pequenas amostras de cloreto de potássio, brometo de potássio e iodeto de potássio, sólidos. Adicione a cada um deles pequena quantidade de dióxido de manganês sólido. Misture bem e, a seguir, adicione algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado e aqueça (2). Observe e teste os gases liberados identificando-os (3).

b) Obtenção dos haletos de hidrogênio

Coloque em tubos de ensaio separados e perfeitamente identificados pequenas amostras de cloreto de potássio, brometo de potássio e iodeto de potássio e adicione a cada um deles algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado (2). Aqueça brandamente caso necessário. Observe e teste os gases liberados identificando-os (3).

c) Preparação da água de bromo

Monte a aparelhagem ilustrada na Figura 1, na capela. Utilize rolha de borracha e assegure que o tubo de descarga B alcance o fundo do coletor C que deverá também estar mergulhado no béquer D que contém água fria.

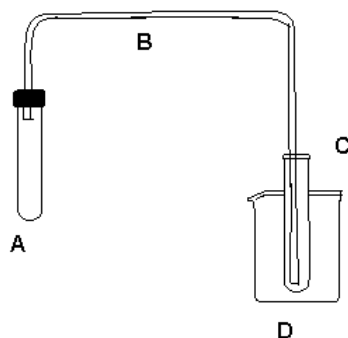



Figura 1. Esquema do sistema a ser montado.

Pese 0,5 g de brometo de sódio e 1,0 g de dióxido de manganês e misture-os muito bem. Introduza essa mistura no tubo de ensaio A que deve estar limpo e seco. Adicione 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado ao tubo A que contém a mistura preparada. Feche o tubo conforme a ilustração e aqueça suavemente até que o bromo formado deixe se dissolver na água contida no tubo coletor C, e prepare um segundo tubo de água de bromo em idênticas condições. ANTES DE PREPARAR O AQUECIMENTO REMOVA O TUBO COLETOR. A não observância desse procedimento PODE PROVOCAR UM ACIDENTE. Caso o borbulhamento de bromo cesse antes da saturação dos dois tubos adicione mais ácido.

d) Solubilidade

1) Coloque 1,0 mL de água de bromo em um tubo de ensaio e a seguir adicione 5 gotas de tetracloreto de carbono. Observe a formação das duas camadas líquidas e as cores antes e depois da mistura.
2) Coloque em um tubo de ensaio que contenha água e um cristal de iodo. Feche o tubo com uma rolha e agite. Observe e anote. Adicione agora pequena quantidade de uma solução concentrada de iodeto de potássio. Feche e agite novamente. Observe e anote.
3) Divida a solução final obtida no experimento anterior (item d.2) em duas porções. Adicione um volume igual de éter dietílico. Agite, observe e anote.Na segunda porção adicione igual volume de tetracloreto de carbono. Agite, observe e anote.

e) Preparação da água de cloro

Monte a aparelhagem ilustrada na Figura 2, na capela.

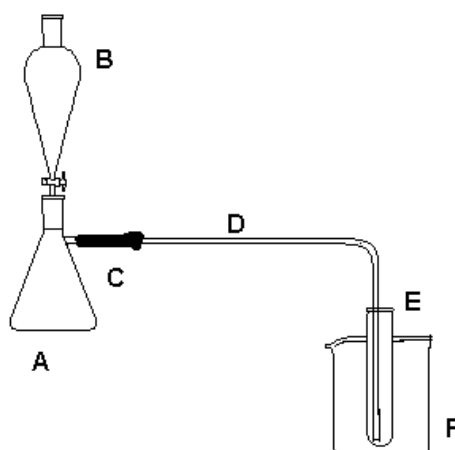



Figura 2. Esquema do sistema para produção de cloro.

Utilize rolha de borracha e conexão C de tubo de látex, e assegure que o tubo de descarga D alcance o fundo do tubo coletor E que deverá estar preenchido com água até 2/3 de sua capacidade e mergulhado no béquer F eu contém água fria.

Pese 2,0 g de permanganato de potássio sólido e coloque no kitassato gerador. Coloque no funil de separação 15,0 mL de ácido clorídrico concentrado (4) e deixe gotejar lentamente o ácido sobre o permanganato controlando a velocidade de borbulhamento do cloro no tubo coletor E. Depois de 20 minutos de borbulhamento a solução obtida no frasco E (água de cloro) deve estar saturada. Interrompa a adição

de ácido e espere alguns minutos até que cesse o borbulhamento do cloro. Mantenha o tubo E fechado com rolha de borracha.

f) Deslocamentos de halogênios

1) Em um tubo de ensaio, coloque 2,0 mL de uma solução 0,1 mol L^{-1} de brometo de potássio. Adicione 1,0 mL de tetracloreto de carbono e 1,0 mL de água de cloro. Observe as cores das camadas e anote. Feche com uma rolha e agite. Deixe ocorrer à separação das camadas, observe as suas cores e anote.
2) Coloque 2,0 mL de uma solução 0,1 mol L^{-1} de iodeto de potássio em um tubo de ensaio. Adicione 1,0 mL de tetracloreto de carbono e 1,0 mL de água de cloro. Observe as cores das camadas e anote. Feche com uma rolha e agite. Deixe ocorrer a separação das camadas, observe as sua cores e anote.
3) Em um tubo de ensaio, coloque 2,0 mL de uma solução 0,1 mol L^{-1} de iodeto de potássio. Adicione 1,0 mL de tetracloreto de carbono e 1,0 mL de água de bromo. Observe as cores das camadas e anote. Feche com uma rolha e agite. Deixe ocorrer a separação das camadas, observe as suas cores e anote.

g) Reações de oxidação-redução

Prepare três tubos de ensaio com solução diluída de sulfato de cobre (II). Tome pequenas porções das três soluções dos haletos de potássio disponíveis e adicione separadamente em cada um dos tubos preparados. UMA SOLUÇÃO DE HALETO PARA CADA TUBO. Ao tubo ao qual foi adicionada a solução de iodeto de potássio, adicione gota a gota, solução de tiossulfato de sódio até descorar. Observe e anote.

4. OBSERVAÇÕES:

(1) Antes de iniciar a parte experimental faça uma pesquisa bibliográfica sobre todas as reações enumeradas. Pesquise também testes para reconhecimento dos produtos formados.

(2) Cuidado no manuseio de ácidos que em geral são muito corrosivos.

(3) Cuidado no manuseio dos gases. Trabalhe na capela com o máximo cuidado para não inalá-los.

(4) Tenha certeza de que tudo esteja muito bem arrolhado. Cuidado no manuseio do ácido.

EXPERIMENTO 04: PREPARAÇÃO DA SILICA-GEL PELO PROCESSO SOL-GEL.

1. OBJETIVOS:

Utilizar o processo sol-gel para a obtenção da sílica-gel.

2. ASSUNTOS ENVOLVIDOS:

Método sol-gel de preparação de materiais inorgânicos. Reações de hidrólise-condensação. Química dos alcoxissilanos.

3. PARTE EXPERIMENTAL:

MATERIAIS:

Balão de fundo redondo de 50 mL e uma boca (1); Coluna de Vigreux (1); Pipeta graduada de 10 mL (2)*; Agitador magnético com aquecimento (1); Béquer de 100 mL (1); Almofariz (1); Suporte universal (1); Garra (1); *Poderão ser usadas também buretas de 10 ou 25 mL.

REAGENTES:

TEOS (Tetraetoxissilano); HCl 0,1 mol L^{-1}; NH_3 conc.(0,03 mL)**;

** Será necessário diluir a solução de amônia para que seja possível a medida de um volume apropriado.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

1. Monte um sistema de refluxo, usando um balão de fundo redondo de uma boca de 50 mL e um condensador do tipo Vigreux (1).
2. Adicione 10 mL de tetraetilortossilicato, TEOS, e um volume de solução de ácido clorídrico 0,1 mol L^{-1}, de tal modo que a relação TEOS : H_2O seja de 1 : 4 em mol.
3. Mantenha o sistema em refluxo a 70^{o}C com agitação magnética, durante 30 minutos (2).
4. Deixe o sistema esfriar.
5. Adicione a quantidade estequiométrica de hidróxido de amônio, para neutralizar todo ácido (3).
6. Transfira a mistura imediatamente para um béquer de 100 mL.
7. Triture em um almofariz.

8. Deixe secar durante 1 hora em estufa a 70^{o}C.
9. Secar em mufla a 400^{o}C durante 30 minutos.
10. Triturar o material.
11. Pese o sólido e determine o rendimento teórico e experimental.

4. OBSERVAÇÕES:

(1) Utilize um suporte universal e uma garra para a montagem.

(2) Use um banho de óleo para o aquecimento. O banho de óleo é preferível para facilitar o controle da temperatura.

(3) Calcule a partir do hidróxido de amônio concentrado. ATENÇÃO: Este reagente deve ser manipulado na capela.

Descarte de soluções e toxicologia dos reagentes

Nenhuma das soluções preparadas é altamente tóxica, podendo assim ser descartas na pia após neutralização realizada com HCl ou NaOH concentrados, e com um monitoramento do pH da solução através da adição de fenolftaleína.

Deve haver o cuidado de se trabalhar sempre em capela com ambas as soluções concentradas tomando o máximo cuidado para não inalar aos vapores liberados. No manuseio de TEOS há de se ter o cuidado com o contato do reagente com os olhos, pois o contato causará grande irritação.

EXPERIMENTO 05: **PURIFICAÇÃO DE CLORETO DE SÓDIO**

1. OBJETIVOS:

Aplicar conceitos de equilíbrio químico na precipitação de sal. Ilustrar a purificação de um sal. Treinar técnicas de filtração a vácuo, lavagens e secagens de substâncias químicas.

2. ASSUNTOS ENVOLVIDOS:

Equilíbrio iônico envolvendo sais. Princípio de Le Chatelier. Produto de solubilidade. Cálculos de rendimentos.

3. PARTE EXPERIMENTAL:

MATERIAIS:

Provetas de 100 mL (2), kitassato de 250 mL (1), funil de adição de 250 mL com haste longa (1), béquer de 250 mL (1), béquer de 500 mL (1), Bastão de vidro (1), tubo de vidro de ~20 cm de comprimento (1), funil de Büchner médio com rolha (1), funil de vidro pequeno (1), funil de vidro médio (1), cápsula de porcelana média (1), dessecadores grandes com sílica gel (2), Balança semi-analítica (1), estufa pré-aquecida a 200^{o}C, 01 Rolha de borracha com furo para kitassato, suportes universais (2), 02 garras com mufas (2), 01 Estante pequena para tubos de ensaio (1), argola para funil de vidro (1), folhas de papel de filtro qualitativo (2), Tubos de vidro de ~20 cm de comprimento, pedaços de mangueira de silicone

REAGENTES:

Ácido clorídrico concentrado, ácido sulfúrico concentrado, NaCl comercial, etanol PA (gelado)

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

Monte a aparelhagem esquematizada na Figura 1.

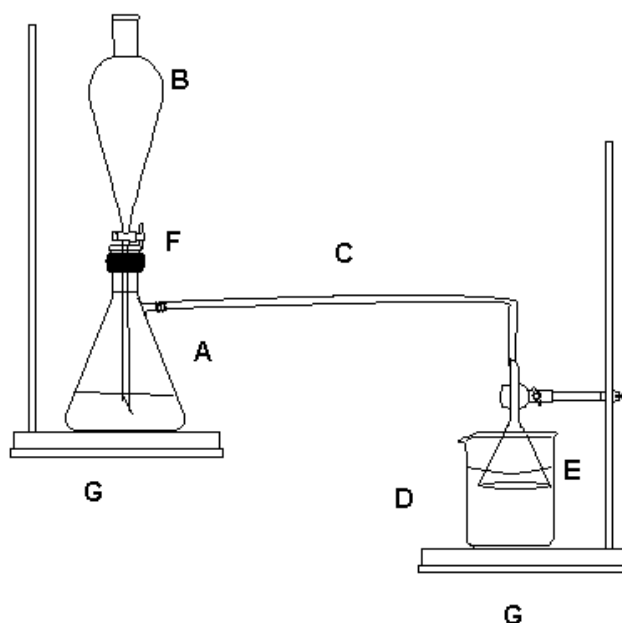



Figura 1. Montagem experimental para geração de gás clorídrico para a precipitação do NaCl.

O Kitassato gerador **A** deve ser de vidro pirex e sua capacidade de 250 mL. O funil de separação **B** deve ser de haste comprida. Assegure-se que esta haste quase toque no fundo do balão, para que permaneça o tempo todo do experimento mergulhada no líquido que será introduzido no mesmo. O tubo de látex **C** deve ser ajustado à saída lateral do Kitassato e do funil de vidro **E**. Esse funil deve estar mergulhado cerca de 4 cm na solução de cloreto de sódio colocada no béquer **D**. Certifique-se que a rolha **F** esteja corretamente ajustada para impedir qualquer vazamento. O ajuste perfeito da rolha no balão e no Kitassato é de vital importância para evitar vazamentos.

a) Obtenção de uma corrente contínua de gás clorídrico

Trabalhe na capela com todo o cuidado. Os ácidos e o gás são materiais corrosivos.
No kitassato gerador **A**, coloque 100 mL de ácido clorídrico concentrado.
No funil de separação **B** coloque 100 mL de ácido sulfúrico concentrado.
Após a adição ajuste corretamente o sistema.
Gás clorídrico pode ser produzido rapidamente e em grande quantidade, pela adição lenta de ácido sulfúrico concentrado sobre o ácido clorídrico concentrado. A adição deve ser feita lentamente para que o ácido sulfúrico vá se dispersando no ácido clorídrico, evitando-se uma evolução descontínua de gás clorídrico. Só inicie a

produção da corrente de gás clorídrico após ter preparado e colocado a solução saturada do sal no béquer **D** e antes de ajustar o funil **E** no mesmo.

b) Precipitação e purificação do cloreto de sódio

Prepare uma solução saturada de cloreto de sódio comercial pesando 100 gramas do sal e dissolvendo em cerca de 300-350 mL de água destilada. Deverá ser usado qualquer cloreto de sódio comercial, o sal de cozinha. Os sais comerciais possuem algumas purezas insolúveis que serão removidas durante a purificação, pois permanecerão em solução. O sal de cozinha geralmente é iodado e alguns possuem uma parcela de secante.

Filtre a solução (filtração simples) para eliminar alguma impureza insolúvel e meça o pH da solução.

Transfira 150 mL da solução filtrada para o béquer **D** de 250 mL.

Inicie a produção da corrente de gás clorídrico e somente após isso, mergulhe o funil **E** na solução contida no béquer **D**. CUIDADO: Se não for observado esse procedimento, poderá ocorrer uma passagem de solução do béquer **D** para o Kitassato **A** e a experiência deverá ser reiniciada. Mantenha a corrente de gás constante, pois a sua interrupção poderá causar o mesmo problema. Se por algum motivo ocorrer qualquer paralisação da corrente retire imediatamente o funil da solução no béquer **D**.

Após algum tempo de borbulhamento começam a se formar cristais de cloreto de sódio finamente dividido que se precipitam. Mantenha a passagem da corrente de gás até que cesse totalmente a precipitação. Fique atento ao borbulhamento durante todo o tempo. Caso a corrente de gás seja interrompida antes de ocorrer à precipitação total, paralise o processo e adicione mais ácido nos frascos correspondentes, reiniciando em seguida o experimento. Antes de adicionar mais ácido no Kitassato **A**, tenha cuidado de retirar rodo o líquido que estiver dentro dele.

Meça o pH da solução e filtre-a pressão reduzida usando trompa d'água. Lave os cristais com pequenas porções de etanol gelado. É melhor lavar várias vezes com pequenos volumes do que uma única vez com o volume total.

Seque na trompa por certo tempo e depois transfira os cristais para uma cápsula de porcelana ou vidro de relógio e leve para estufa a 200^{o}C por cerca de trinta minutos.

Retire da estufa e coloque para esfriarem dessecador provido de um secante qualquer.

Depois de frio pese a quantidade de sal obtido. Esse sal será suficientemente puro para ser empregado como padrão primário em análise quantitativa.

Entregue ao professor o sal obtido e a sua respectiva massa.

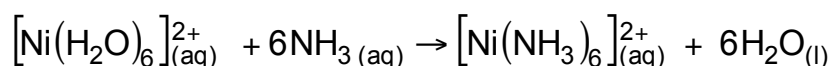
Calcule o rendimento da purificação.

EXPERIMENTO 06: **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$**

O metal níquel é dúctil e resistente à corrosão. Ocorre na natureza em combinação com arsênio, antimônio e enxofre. Apresenta condutividade elétrica e térmica elevadas. Em solução aquosa o estado de oxidação +2 é o mais importante, sendo pouco comuns as reações de oxidação de +2 para +3.

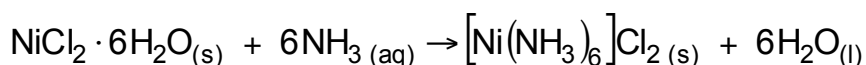
O íon Ni(II) em solução aquosa acha-se coordenado a moléculas de água em uma geometria octaédrica, formando o íon complexo $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, de cor verde. Em muitos casos, a formação de outros complexos ocorre por meio de reações de substituição das moléculas de água por outros ligantes (moléculas neutras: NH_3, etilenodiamina, etc., ou ânions: Cl^-, OH^-, etc.).

A reação de formação do complexo cloreto de hexaaminoníquel(II), por exemplo, resulta da troca de moléculas de água por moléculas de amônia, no complexo octaédrico $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$,

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}_{(aq)} + 6NH_{3\,(aq)} \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+}_{(aq)} + 6H_2O_{(l)}$$

O cloreto de hexaaminoníquel(II), $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$, é um sólido (cristais de cor azul-violeta) com estrutura cristalina cúbica, solúvel em água e em solução aquosa de amônia, mas insolúvel em amônia concentrada, álcool etílico e éter.

Este complexo decompõe-se pelo aquecimento liberando $NH_{3(g)}$, transformando-se em um sólido de cor verde. O mesmo acontece com sua solução aquosa, que muda de azul-violeta para verde com o aquecimento.

A obtenção de $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ pode ser feita pela reação entre a amônia concentrada e solução de cloreto de níquel(II). A equação da reação de obtenção pode ser escrita como:

$$NiCl_2 \cdot 6H_2O_{(s)} + 6NH_{3\,(aq)} \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_{2\,(s)} + 6H_2O_{(l)}$$

1. OBJETIVOS:

Preparar e caracterizar o complexo $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$; caracterizar as espécies Ni^{2+}, Cl^-, NH_3.

2. ASSUNTOS ENVOLVIDOS:

Compostos de coordenação; complexação; substituição de ligantes; cor dos complexos.

3. PARTE EXPERIMENTAL:

MATERIAIS:

béquer de 50 e de 100 mL; proveta de 10, de 50 e de 100 mL; bastão de vidro; tubos de ensaio (6) e suporte; conta-gotas; conjunto para filtração à vácuo (funil de Büchner; quitasato; papel de filtro; trompa d'água); cápsula de porcelana grande (para banho de gelo); balança; espátula; vidro de relógio; garrafa lavadeira; centrífuga; gelo; frascos para guardar o produto obtido.

REAGENTES:

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ p.a.; NH_3 conc. (d=0,91 g/mL; 25-28 % em massa ou 15 mol/L); NH_4Cl p.a.; álcool etílico; éter etílico; solução alcoólica de dimetilglioxima 1 % m/v; solução 0,10 mol/L de $AgNO_3$; solução 3 mol/L de HNO_3 ; solução 1,0 mol/L de NaOH; papel tornassol vermelho e azul.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

Obtenção:

1. Preparar a solução amoniacal de NH_4Cl da seguinte forma:
• medir 2,5 mL de NH_4OH conc. e colocar em um béquer;
• dissolver NH_4Cl pouco a pouco até saturar a solução;
• transferir para uma proveta e completar o volume para 5 mL com NH_4OH conc..
• deixar esta solução em repouso até o momento do uso, tampada com um vidro de relógio.
2. Pesar 2,5 g de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, colocar em um béquer pequeno e adicionar água destilada gota a gota com agitação, em quantidade mínima, até dissolver todo o sal.
3. Adicionar gradualmente 12,5 mL de solução concentrada de amônia. Neste ponto, a cor da solução deve mudar para azul.
4. Esfriar a solução em água corrente e adicionar 5 mL de solução amoniacal de NH_4Cl preparada no início da aula. Deixar em repouso por 15 minutos em banho de gelo.

5. Filtrar os cristais obtidos utilizando filtração à vácuo e lavá-los usando uma porção de 5 mL de NH_4OH conc., seguida de pequenas porções de álcool e finalmente de éter, usando as garrafas lavadeiras nesta operação. Explicar porque se pode lavar com estes solventes e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.
6. Secar os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
7. Depois de secos, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.
8. Calcular o rendimento prático da obtenção.

Caracterização

1. Caracterização do $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Preparar uma solução (ou suspensão) aquosa do complexo para caracterizar os componentes do produto obtido e fazer, em tubos de ensaio, as reações indicadas a seguir.

2. Caracterização do $Ni^{2+}_{(aq)}$

• Aquecer cuidadosamente 10 gotas da solução estoque do composto, esfriar e verificar se o meio está básico, com papel tornassol vermelho. Adicionar 3 gotas de solução alcoólica de dimetilglioxima. Observar e anotar o resultado.

• Adicionar gotas de solução 3 mol/L de HNO_3 à solução anterior até observar o desaparecimento do precipitado rosa. Adicionar solução de NH_4OH conc. e observar.

3. Caracterização do $Cl^{-}_{(aq)}$

• Colocar 5 gotas da solução estoque do composto em um tubo de ensaio e adicionar 3 gotas de solução de $AgNO_3$ 0,10 mol/L. Observar e anotar o resultado. Centrifugar, desprezar o sobrenadante e adicionar ao resíduo 10 gotas de NH_3 conc.. Observar e anotar o resultado.

• Acidular a solução do item anterior com HNO_3 3 mol/L, verificando a acidez com papel tornassol azul. Observar e anotar o resultado.

4. Caracterização de NH_3

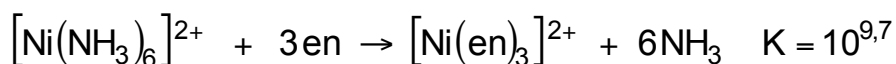
• Colocar 5 gotas da solução estoque do composto em um tubo de ensaio e aquecer cuidadosamente em banho-maria. Aproximar à boca do tubo de ensaio uma tira de papel tornassol vermelho umedecida com água destilada. Observar e anotar o resultado.

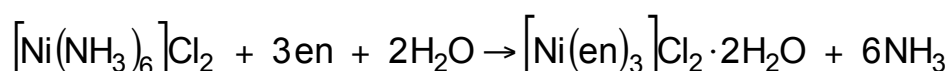
• Colocar um pouco do sólido em um tubo de ensaio e aquecer diretamente na chama do bico de gás. Aproximar à boca do tubo de ensaio uma tira de papel tornassol vermelho umedecida com água destilada. Observar e anotar o resultado.

Observação: guardar o composto obtido em frascos preparados especialmente para isto.

EXPERIMENTO 07: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2\,H_2O$

Muitos complexos são reativos e trocam ligantes rapidamente – são chamados complexos lábeis. Outros só o fazem muito lentamente, sendo conhecidos como inertes. Os complexos de metais de transição são geralmente lábeis, com exceção dos formados com os íons Cr(III) e Co(III). A partir do estudo dos complexos inertes muitas informações sobre mecanismos de reação, isomeria, etc., foram obtidas, uma vez que estes compostos podem ser facilmente isolados. A labilidade dos complexos e a capacidade de formar isômeros cis e trans são resultados dos efeitos cinéticos existentes, mas efeitos termodinâmicos também podem orientar os produtos finais de uma reação. Um efeito importante é o efeito quelato, que diz respeito à maior estabilidade de complexos formados com ligantes que possuam dois ou mais sítios de coordenação disponíveis, quando comparada a dos formados com ligantes monodentados. A etilenodiamina (en= $H_2NCH_2CH_2NH_2$) é um ligante bidentado e forma com o íon Ni(II) o complexo $[Ni(en)_3]^{2+}$ que é 10^{10} vezes mais estável que o complexo $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ apesar da basicidade dos átomos de nitrogênio da etilenodiamina e da amônia serem semelhantes. Assim a etilenodiamina desloca a amônia:

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 3en \rightarrow [Ni(en)_3]^{2+} + 6NH_3 \quad K = 10^{9,7}$$

A razão para este fenômeno se deve ao fato de que a entropia do sistema aumenta mais no caso da etilenodiamina coordenada do que no da amônia. A obtenção de $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$ pode ser feita pela reação entre a etilenodiamina concentrada e solução de cloreto de hexaaminoníquel(II). A equação da reação de obtenção pode ser descrita como:

$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 3en + 2H_2O \rightarrow [Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O + 6NH_3$$

1. OBJETIVOS:

Sintetizar e caracterizar o complexo $[Ni(en)_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$.

2. ASSUNTOS ENVOLVIDOS:

Compostos de coordenação; complexação; reações de substituição de ligantes; estabilidade dos compostos de coordenação.

3. PARTE EXPERIMENTAL:

MATERIAIS:

béquer de 50 e de 100 mL; proveta de 10 mL; bastão de vidro; tubos de ensaio (6) e suporte; conta-gotas; conjunto para filtração à vácuo (funil de Büchner; quitasato; papel de filtro; trompa d'água); cápsula de porcelana grande (para banho de gelo); cápsula de porcelana pequena; balança; espátula; vidro de relógio; garrafa lavadeira (1); centrífuga; gelo; frascos para guardar o produto obtido.

REAGENTES:

$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$; etilenodiamina 98%; NH_3 conc. (d = 0,91 g/mL; conc. = 25-28 % em massa ou 15 mol/L); álcool etílico; éter etílico.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

Obtenção

1. Para a preparação do cloreto de tris(etilenodiamino)níquel(II)diidratado, 1,5 mL de etilenodiamina a 98% em massa é adicionada à solução de 1,50g $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ em 10mL de água.
2. A solução púrpura formada é evaporada a um volume de 5mL em banho-maria.
3. Uma gota de etilenodiamina é adicionada e a solução é resfriada em banho de gelo.
4. Os cristais púrpura formados são filtrados utilizando filtração a vácuo e lavados duas vezes com pequenas porções de etanol.
5. Secar os cristais o máximo possível no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
6. Mais produto pode ser recuperado, colocando o filtrado em um banho de gelo.
7. Depois de seco, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.
8. Calcular o rendimento prático da obtenção.
9. Guardar o composto obtido em frascos preparados especialmente para isto.

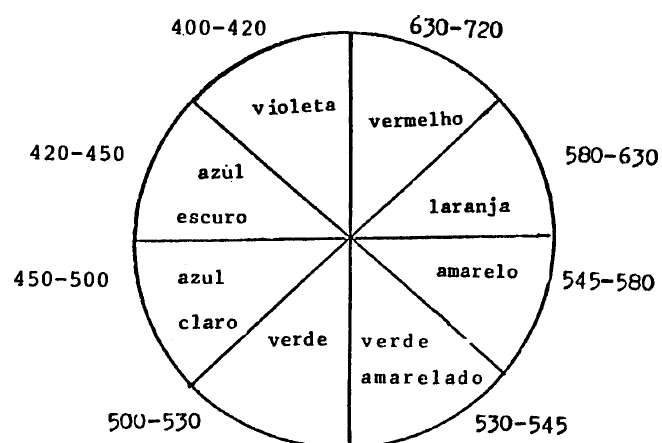



Figura 1. Disco de Newton (valores em nm)

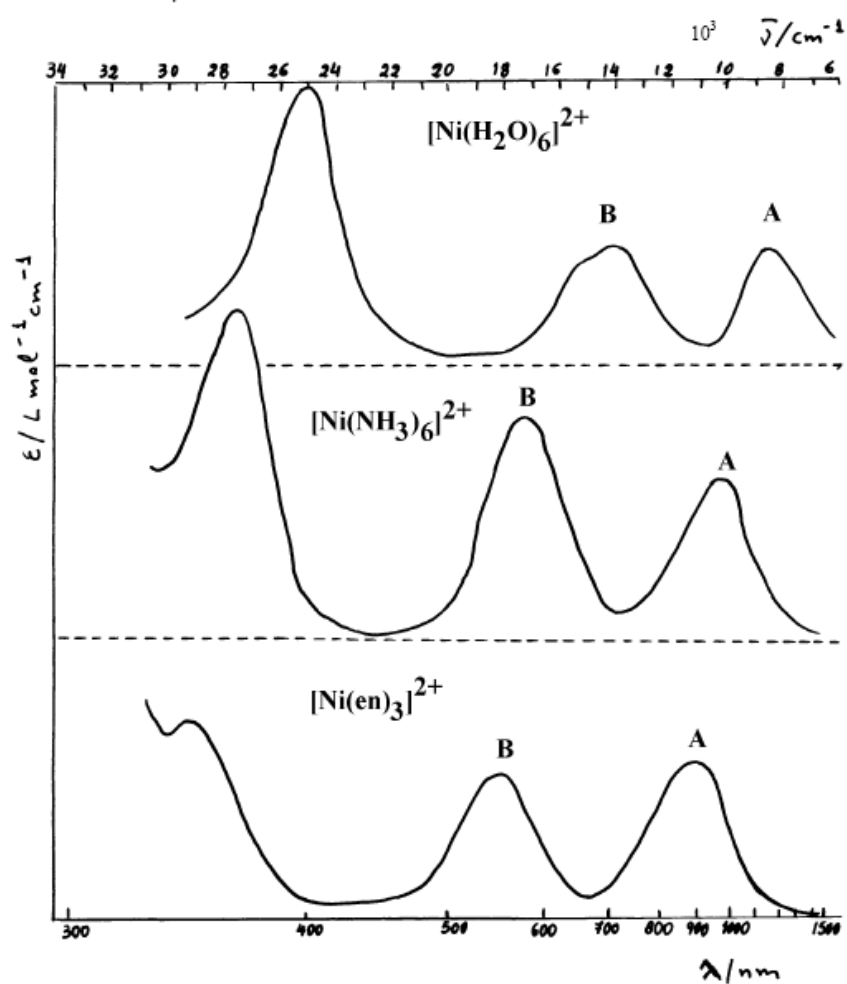



Figura 2. Espectros eletrônicos dos complexos de Ni(II).

EXPERIMENTO 08: SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE CO(III)

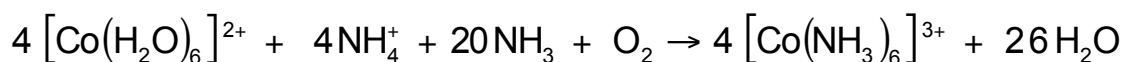
O metal cobalto ocorre na natureza associado ao níquel, arsênio e enxofre. Os minerais mais importantes são $CoAs_2$ (esmaltita) e CoAsS (cobaltita). É um metal duro, branco-azulado e dissolve-se em ácidos minerais diluídos. Os estados de oxidação mais importantes são +2 e +3.

O íon $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ é estável em solução, mas a adição de outros ligantes facilita a oxidação a Co^{3+}. Por outro lado, o íon $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ é um agente oxidante forte oxidando H_2O a oxigênio e sendo reduzido a Co^{2+}. Contudo, ligantes contendo átomos de nitrogênio (como NH_3 e etilenodiamina = $NH_2CH_2CH_2NH_2$) estabilizam o estado de oxidação +3 em solução aquosa.

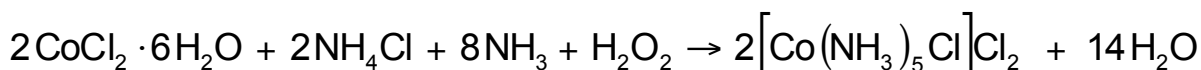
As reações de formação de complexos ocorrem pela substituição de moléculas de água por outros ligantes (moléculas neutras: NH_3, etilenodiamina, etc. ou ânions: Cl^-, OH^-, etc.) presentes na solução, seguida geralmente pela oxidação do íon Co^{2+}. Há uma reação inicial de substituição das moléculas de água e a seguir, o complexo formado é oxidado pelo oxigênio do ar ou então pela ação da água oxigenada.

A reação do íon $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ com NH_3 em excesso, na presença de catalisador (carvão ativado) leva a formação de $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ pela oxidação com o oxigênio do ar. Na ausência do catalisador e usando-se H_2O_2, obtém-se $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, que por tratamento com HCl concentrado dá o complexo $[Co(NH_3)_5Cl]Cl$.

Portanto, a reação de formação de $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ resulta da troca de moléculas de água por moléculas de NH_3 no complexo octaédrico $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, com posterior oxidação a Co^{3+} na presença de catalisador, conforme a reação:

$$4\left[Co(H_2O)_6\right]^{2+} + 4NH_4^+ + 20NH_3 + O_2 \rightarrow 4\left[Co(NH_3)_6\right]^{3+} + 26H_2O$$

O complexo $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ é um composto cristalino, de cor violeta-avermelhado, com estrutura octaédrica, pouco solúvel em água fria, etanol e éter. Este composto decompõe-se acima de 150°C liberando $NH_{3(g)}$. A obtenção pode ser feita por diversos processos, partindo por exemplo, de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, ou então dos complexos de Co^{3+} como $[Co(NH_3)_5CO_3]NO_3$.

A equação da reação a partir de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ pode ser escrita:

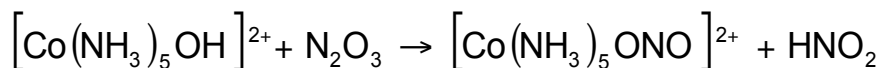
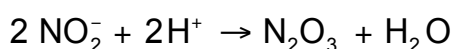
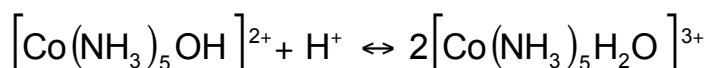
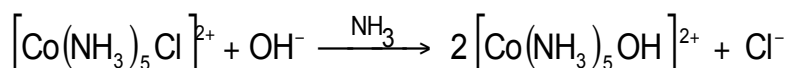
$$2CoCl_2 \cdot 6H_2O + 2NH_4Cl + 8NH_3 + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 14H_2O$$

Um aspecto importante a ser considerado na preparação dos compostos de coordenação é a possibilidade de formação de isômeros. Compostos de coordenação podem apresentar vários tipos de isomeria: geométrica, óptica, de ligação, de ionização, etc.. Assim, complexos octaédricos de Co^{3+} como os íons $[Co(en)_2Cl_2]^+$ e $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ apresentam isomeria geométrica enquanto que o íon $[Co(en)_3]^{3+}$ apresenta isomeria óptica. Como exemplos de isômeros de ligação podem ser relacionados os complexos $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$ e $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$, onde o íon NO_2^- coordena-se, no primeiro caso, através do átomo de nitrogênio e no segundo, através do átomo de oxigênio.

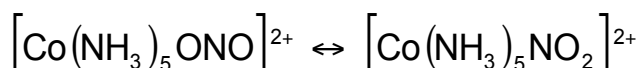
A partir do complexo $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ é possível substituir o ligante Cl^- por H_2O ou NO_2^- para se obter os compostos $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ e os isômeros nitro $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ e nitrito $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$, respectivamente. Embora os complexos de cobalto(III) sejam caracteristicamente inertes, à temperatura elevada (80ºC), algumas reações de substituição podem ser razoavelmente rápidas. As seguintes equações mostram os passos da substituição envolvidos na preparação:

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \xrightarrow{NH_3} 2[Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Cl^-$$

$$[Co(NH_3)_5OH]^{2+} + H^+ \leftrightarrow 2[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$$

$$2\,NO_2^- + 2H^+ \rightarrow N_2O_3 + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_5OH]^{2+} + N_2O_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5ONO]^{2+} + HNO_2$$

Em torno de pH = 4, a solubilidade do $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ é baixa e assim o sal de cloreto do nitrito complexo precipita. Finalmente o complexo nitrito se rearranja para dar a forma nitro segundo o equilíbrio:

$$[Co(NH_3)_5ONO]^{2+} \leftrightarrow [Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$$

o qual tende bem para a direita em solução ácida.

A adição de ácido à mistura em equilíbrio favorece a precipitação do isômero nitro. No entanto, em meio de HCl concentrado, o nitro complexo se solubiliza lentamente.

1. OBJETIVOS:

Preparar isômeros inorgânicos e caracterizá-los através de técnicas espectroscópicas.

ASSUNTOS ENVOLVIDOS:

Compostos de coordenação; complexação; isomeria; cor dos complexos.

3. PARTE EXPERIMENTAL:

MATERIAIS:

béquer de 50 e de 100 mL; proveta de 10 e de 50 mL; erlenmeyer; bureta de 50 mL; bastão de vidro; tubos de ensaio (6) e suporte; conta-gotas; centrífuga; conjunto para filtração à vácuo (funil de Büchner; quitasato; papel de filtro; bomba de vácuo ou trompa d'água); cápsula de porcelana grande (para banho de gelo) e pequena; banho-maria; balança; espátula; vidro de relógio; garrafa lavadeira (2); gelo; frascos para guardar o produto obtido.

REAGENTES:

NH_3 conc. (d = 0,91 g/mL; conc. = 25-28 % em massa ou 15 mol/L); HCl conc. (d = 1,18 g/mL; conc.= 36 % em massa ou 12 mol/L); H_2SO_4 conc. (d = 1,84 g/mL; conc.= 98 % em massa ou 36 mol/L); NH_4Cl; $CoCl_2 \cdot 6H_2O$; $NaNO_2$; H_2O_2 30 %; álcool etílico; éter etílico.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

Síntese do Cloreto de Pentaminclorocobalto(III) - $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

1. Dissolver 1,25 g de NH_4Cl em 7,5 mL de NH_4OH conc. em um béquer pequeno e transferir para uma cápsula de porcelana média.

2. A esta solução adicionar 2,5 g de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ em pequenas porções, com agitação contínua.
3. Mantendo a agitação, adicionar 3,0 mL de água oxigenada 30 %, lentamente, pelas paredes do recipiente, em pequenas porções. CUIDADO: a água oxigenada nesta concentração produz queimaduras graves.
4. Quando cessar a efervescência, adicionar, lentamente, na capela, 7,5 mL de HCl conc: Explicar porque ocorre a efervescência.
5. Aquecer a mistura em banho-maria até reduzir o volume à metade, agitando com bastão de vidro para evitar que a sal cristalize nas bordas da cápsula.
6. Resfriar à temperatura ambiente e a seguir, em banho de gelo.
7. Separar os cristais vermelhos por filtração à vácuo, lavando-os em seguida com pequenas porções de água gelada e depois com álcool etílico e éter (usar as garrafas lavadeiras nesta operação). Explicar porque se pode lavar com estes solventes e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.
8. Secar os cristais o máximo possível, no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.
9. Depois de secos, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.
10. Calcular o rendimento prático da obtenção e comparar com o rendimento teórico.

Síntese do Cloreto de Pentaamino(nitro)cobalto(III) - $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$

1. Preparar uma solução contendo 25mL de água destilada e 2mL de amônia concentrada e saturar com 2,00g do complexo $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.
2. Aquecer ligeiramente (60°C) e filtrar a solução a quente.
3. Resfriar à temperatura ambiente e a seguir, neutralizar com solução de ácido clorídrico diluído(utilizar papel indicador universal).
4. Adicionar 3,00g de nitrito de sódio e aquecer ligeiramente (60°C) a solução até que todo o precipitado avermelhado, formado inicialmente, se dissolva.
5. Resfriar à temperatura ambiente e a seguir, adicionar, muito lentamente no início e depois mais rapidamente 35mL de ácido clorídrico concentrado.
6. Resfriar a solução em banho de gelo.
7. Separar os cristais por filtração à vácuo, lavando-os em seguida com pequenas porções de água gelada, álcool etílico e éter (usar as garrafas lavadeiras nesta

operação). Explicar porque se pode lavar com estes solventes e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.

8. Secar os cristais o máximo possível, no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.

9. Depois de secos, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.

10. Calcular o rendimento prático da obtenção e comparar com o rendimento teórico.

Síntese do Cloreto de Pentaamino(nitrito)cobalto(III) - $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$

1. Preparar uma solução contendo 20mL de água destilada e 5 mL de amônia concentrada e saturar com 1,00g do complexo $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

2. Aquecer ligeiramente (60°C) e filtrar a solução a quente.

3. Resfriar à temperatura ambiente e a seguir, neutralizar com solução de ácido clorídrico diluído(utilizar papel indicador universal).

4. Adicionar 1,50g de nitrito de sódio e 1,5mL de ácido clorídrico 6,0mol/L.

5. Agitar apenas o suficiente para completar a mistura.

6. Resfriar a solução em banho de gelo.

7. Separar os cristais por filtração à vácuo, lavando-os em seguida com pequenas porções de água gelada, álcool etílico e éter (usar as garrafas lavadeiras nesta operação). Explicar porque se pode lavar com estes solventes e porque os solventes devem ser usados nesta ordem.

8. Secar os cristais o máximo possível, no próprio funil, deixando o sistema de vácuo funcionando.

9. Depois de secos, pesar os cristais obtidos. Anotar o resultado.

10. Guardar o produto ao abrigo da luz.

11. Calcular o rendimento prático da obtenção e comparar com o rendimento teórico.

Estudo do equilíbrio entre os complexos nitro e nitrito no estado sólido.

1. Fazer os espectros IR dos três complexos $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ e $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ na região de 4000 a 400 cm^{-1}. Anote primeiro as bandas dos diversos modos vibracionais dos grupos NH_3 no complexo pentaaminoclorocobalto(III). Por comparação com os espectros dos complexos pentaaminonitrocobalto(III) e pentaaminonitritocobalto(III) identifique as bandas do grupo NO_2 e ONO. Faça uma comparação com os dados da literatura.

2. Formular uma explicação para os deslocamentos observados na comparação das freqüências vibracionais desses dois grupos.
3. Colocar parte das amostras dos complexos nitro e nitrito em uma estufa a 100ºC por cerca de uma hora. Notar o que acontece e comparar os espectros na região do infravermelho depois deste tratamento. Comentar seus resultados.
4. Colocar um pouco das amostras dos complexos nitro e nitrito no congelador até a próxima aula. Notar o que acontece e comparar os espectros na região do infravermelho depois de decorrido uma semana da síntese. Comentar seus resultados.
5. Com o restante das amostras dos complexos nitro e nitrito (parte protegida da luz, parte não) guardar em dessecador até a próxima aula. Notar o que acontece e comparar os espectros na região do infravermelho depois de decorrido uma semana da síntese. Comentar seus resultados.

EXPERIMENTO 09: SÍNTESE DO DIOXALATOCUPRATO(II) DE POTÁSSIO DIIDRATADO $K_2[Cu(ox)_2].2H_2O$

1. OBJETIVOS:

O objetivo desta aula é a Síntese do dioxalatocuprato(II) de potássio diidratado. Também é objetivo da aula a preparação do roteiro completo do experimento, a partir do Roteiro proposto por ROCHOW, E.G. (ed.) Inorganic Synthesis. vol VI, New York, McGraw Hilll pg. 1 (1960).

2. ROTEIRO ORIGINAL:

The oxalate anion is capable of acting as a bidentate chelating agent[1] and forms five-membered rings with many metal ions. A simple, rapid preparation resulting in a high yield of the potassium salt of a copper(II) complex containing this chelating anion is presented based on the original article.[2] All the chemicals used were of reagent quality.

Procedure

A solution of 12.5 g. (0.05 mol) of copper(II) sulfate 5-hydrate dissolved in 25 mL of water is heated to 90°C and is added rapidly and with vigorous stirring to a solution of 36.8 g. (0.275 mol) of potassium oxalate in 100 mL of water which is at 90°C. The solution is then cooled to 10°C in an ice-water bath and the resulting precipitate is filtered, washed rapidly with 25 mL of cold water, and dried in an oven at 50°C for 12 hours. The yield is (97 %).

Properties

The compound is soluble in warm water but begins to decompose slowly into copper(II) oxalate, which precipitates shortly after dissolution of the complex. The decomposition is hastened by the addition of strong acid. The material is only very slightly soluble in the common organic solvents such as acetone, benzene, carbon

tetrachloride, chloroform, ethanol, and methanol. The blue crystals lose water rapidly above 150°C and the resulting compound decomposes at 260°C.

References

1. A.E. Martell and M. Calvin: “Chemistry of the metal Chelate Compunds,” p. 66, *Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1952.*
2. *H. L. Riley: J*. Chem. Soc., **1929**, 1307.

Roteiro adaptado de: ROCHOW, E.G. (ed.) Inorganic Synthesis. vol VI, New York, McGraw Hilll pg. 1 (1960).

3. ROTEIRO PARA O PLANO DE SÍNTESE

Baseado no item 2 elabore o plano de síntese contendo:

a) Equação corretamente balanceada da síntese do dioxalatocuprato(II) de potássio diidratado.

b) Existe algum reagente em excesso? Justifique utilizando cálculos.

c) Qual o rendimento teórico (em massa) desta síntese?

d) Qual o rendimento prático (em %) desta síntese?

e) Quais são as propriedades apresentadas pelo complexo?

f) Descreva em detalhes o procedimento para preparar 2,00 g do complexo.

g) Listar a relação de materiais (especificar as capacidades) e a relação dos reagentes.

h) Com relação à caracterização do composto sintetizado, propor para cada constituinte do composto duas reações de caracterização (apresentar as equações químicas para as reações escolhidas).

5. BIBLIOGRAFIA

5.1 BIBLIOGRAFIA DE SEGURANÇA NO LABORATÓRIO:

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIS, G. S. **Organic Laboratory Techniques**, 2nd ed., Phyladelphia: Saunders C. Publishing, 1982. p. 4-13.

NUIR, G. D., ed., **Hazards in the Chemical Laboratory**, 3rd ed., London: The Royal Chemical Society, 1988.

N. BACCAN, L. E. S. BARATA **Manual de segurança para o Laboratório Químico** IQ - UNICAMP, 1982.

F. CIENFUEGOS **Segurança no laboratório**, Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001.

5.2 BIBLIOGRAFIA DE QUÍMICA INORGÂNICA TEÓRICA:

BARROS, H. L. C. *Química Inorgânica: Uma Introdução.* Belo Horizonte: UFMG, Ouro Preto, UFOP, 1992.

BARROS,H. L. C. *Forças Intermoleculares, Sólidos, Soluções***,** Belo Horizonte : UFMG, 1993.

LEE, J. D. *Química Inorgânica.* 4 ed. São Paulo SP; Edgard Blücher, 1991.

HUHEEY, J. E., KEITER, E. A, KEITER, R. L. *Inorganic Chemistry, principles of structure and reactivity*. 4ª ed., Harper Collin Pub. 1993.

SHRIVER, D. F., ATKINS, P. W. *Química Inorgânica.* 3ª Edição, São Paulo: Editora Bookman, 1999.

BENVENUTTI, E. V., Química Inorgânica. 1ª Edição, Porto Alegre: UFRGS Editora, 2003.

5.3 BIBLIOGRAFIA DE QUÍMICA INORGÂNICA EXPERIMENTAL:

COSTA, W. V. Análise das aulas da disciplina Química Inorgânica I – QUI 601 e proposta de modificação da prática de obtenção e caracterização de complexos de níquel. 2003. 45f. Monografia (Treinamento em Docência Química) – Curso de Pós-Graduação em Química, UFMG, Belo Horizonte, 2003.

GIROLAMI, G. S., RAUCHFUSS, B., ANGELICI, R. J. *Synthesis and technique in Inorganic chemistry*. 3rd ed., University Science Books: Sausalito, CA. 1999.

JOLLY, W. L. *The Synthesis and Characterization of Inorganic Compounds*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, 1970. reissued by Waveland Press, Prospect Heights, IL, 1991.

GORDON, A. J., FORD, R. A., *The Chemist's Companion: a Handbook of Practical Data, Techniques and References*, John Wiley & Sons: New York, Chichester, 1972.

PIKE, R. M., SINGH, M. M., SZAFRAN, Z., *Microscale Inorganic Chemistry, A Comprehensive Laboratory Experience*, John Wiley & Sons: New York, 1991.

EBSWORTH, E. A. V., RANKIN, D. W. H., CRADOCK, S., *Structural Methods in Inorganic Chemistry*, 2nd ed., CRC Press: Boca Raton, FL, 1991.

WOOLINS, J. D. (editor), *Inorganic Experiments*, 2nd ed., John Wiley & Sons: New York, 2003.

SUIB, S. L., TANAKA, J., *Experimental Methods in Inorganic Chemistry*, 1st Ed., Prentice Hall: New York, 1999.

SVEHLA, G., *Vogel´s Qualitative Inorganic Analysis*, 7th Ed., Prentice Hall: New York, 1999.